

L21 ANSWER 1 OF 1 WPIDS COPYRIGHT 2001 DERWENT INFORMATION  
LTD

AN 1988-075390 [11] WPIDS

DNC C1988-034122

- 5 TI Readily peelable pressure sensitive adhesive compsn. - is UV-curable and  
is formed on a light-transmissible supporting sheet.

DC A81 G03

PA (NITL) NITTO ELECTRIC IND CO

CYC 1

- 10 PI JP 63030581 A 19880209 (198811)\* 6p <--  
JP 07021131 B2 19950308 (199514) 5p

ADT JP 63030581 A JP 1986-174859 19860725; JP 07021131 B2 JP  
1986-174859

19860725

- 15 FDT JP 07021131 B2 Based on JP 63030581

PRAI JP 1986-174859 19860725

AN 1988-075390 [11] WPIDS

AB JP 63030581 A UPAB: 19930923

20

Compsn. comprises pressure sensitive adhesive cured by light and blowing  
agent, and foams on setting. The compsn. is UV-curable, and is formed into  
a layer on a support sheet which is light-transmittable, and gives a 30-98  
Shore hardness after hardening and before foaming. Its elongation rate is  
less than 10% after hardening and before foaming.

ADVANTAGE - Compsn. has excellent adhesion before blowing

- 25 treatment and also adhesive force loss property.

粘着シート

⑨ 日本国特許庁 (J P)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A) 昭63-30581

⑫ Int. Cl.	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 昭和63年(1988)2月9日
C 09 J 3/00	J A Q	7102-4 J	
// C 09 J 3/12	J A U	7102-4 J	
3/14	J A T	7102-4 J	
5/00	J G Q	8016-4 J	審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 接着力消失型感圧性接着剤

⑮ 特 願 昭61-174859

⑯ 出 願 昭61(1986)7月25日

⑰ 発 明 者 黒 野 龍 夫 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電気工業株式会社内

⑱ 発 明 者 田 中 直 満 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電気工業株式会社内

⑲ 発 明 者 大 橋 望 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電気工業株式会社内

⑳ 出 願 人 日東電気工業株式会社 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

㉑ 代 理 人 弁理士 藤 本 勉

#### 明 細 書

1 発明の名称 接着力消失型感圧性接着剤

2 特許請求の範囲

1. 光照射により硬化する感圧性接着剤と、発泡剤との配合物からなる硬化発泡タイプの接着力消失型感圧性接着剤。
2. 紫外線硬化型のものである特許請求の範囲第1項記載の接着力消失型感圧性接着剤。
3. 支持シートに層状に付設されて粘着シートの状態にある特許請求の範囲第1項記載の接着力消失型感圧性接着剤。
4. 支持シートが光透過性のものである特許請求の範囲第3項記載の接着力消失型感圧性接着剤。
5. 硬化後かつ発泡前におけるシェア硬度が30～98度である特許請求の範囲第1項記載の接着力消失型感圧性接着剤。
6. 硬化後かつ発泡前における伸び率が10%以下である特許請求の範囲第1項記載の接着力消失型感圧性接着剤。

#### 1 発明の詳細な説明

##### 産業上の利用分野

本発明は、光照射により硬化する感圧性接着剤と発泡剤との配合物からなり、所定の処理でその接着力が低下ないし消失する粘着シートなどに好適な硬化発泡タイプの接着力消失型感圧性接着剤に関する。

##### 従来の技術及び問題点

従来、仮止めなどに便益な接着力消失型粘着シート、すなわち先ずは通例の粘着シートの如く被着体を貼着することができ、その後所定の処理で接着力を低下せしめて被着体の剥離を容易とした粘着シートにおける感圧性接着剤としては、加熱硬化タイプのもの、紫外線硬化タイプのもの、発泡タイプのものが知られていた。また、感圧性接着剤を加熱軟化する方式、ガラス転移点以下の温度に冷凍する方式も知られていた。

しかしながら、加熱硬化タイプのものにおいて、硬化処理に要する時間が多いうえに処理後の接着力の低下度も小さくて剥離容易性に乏しい難

点があった。紫外線硬化タイプのものにおいては、処理所要時間に難点はないが、やはり剥離容易性に乏しい難点があった。発泡タイプのものにおいては、剥離容易性に乏しいうえに軟質組成の感圧性接着剤の場合、発泡処理時の加熱による軟化で剥離に要する力の上昇や発泡後の再接着などの難点があった。他方、加熱軟化方式、冷凍方式においては、処理に要する時間が多い難点があった。

従って、処理前には充分な接着力を有し、処理後は接着力の消失性に優れて剥離容易性が良好で、しかも処理所要時間の少ない接着力消失型感圧性接着剤は知られていなかった。殊に、例えばシート法（積層法）で形成された発泡含有セラミック積層シートの切断チップのように、接着性が良好な接着体を自然にあるいはその自重のみで離去できる程度に剥離容易性の優れる接着力消失型感圧性接着剤は知られていなかった。

#### 問題点を解決するための手段

本発明者らは上記した問題点に鑑み、接着性が良好な接着体の場合にも良好剥離容易性を示し、処

理所要時間の短い接着力消失型感圧性接着剤を開発するために鋭意研究を重ねた結果、光照射により硬化する感圧性接着剤に発泡剤を配合して硬化発泡タイプのものとするにより、光硬化タイプ及び発泡タイプが有する処理所要時間の短時間性を損なうことなく、両タイプの接着力低下機構が相乗作用して予想外の剥離容易性を示すことを見出し、本発明をなすに至った。

すなわち、本発明は光照射により硬化する感圧性接着剤と、発泡剤との配合物からなる硬化発泡タイプの接着力消失型感圧性接着剤を提供するものである。

#### 作用

本発明の接着力消失型感圧性接着剤は、硬化によるノンタック化で接着力が低下し、後続の発泡過程における加熱軟化による接着力の上昇及び発泡後の再接着が抑制されると共に、ノンタック化及び発泡による凹凸形状化ないし有効接着面積の減少化のそれぞれによる接着力の低下、さらに場合によっては発泡過程で発生した発泡ガスの積射

による剥がし作用などが相乗作用して優れた接着力消失化特性を示す。

#### 発明の構成要素の例示

本発明の接着力消失型感圧性接着剤は、光照射により硬化する感圧性接着剤と発泡剤との配合物からなる硬化発泡タイプのものである。

光照射により硬化する感圧性接着剤としては公知のものを用いることができる。例えば、ゴム系ないしアクリル系等の感圧性接着剤に光重合性化合物すなわち、分子中に少なくとも2個の光重合性炭素-炭素二重結合を有する低分子量化合物及び光重合開始剤を配合してなる組成物などをあげることができる。

より具体的には、例えば天然ゴム、各種の合成ゴム等からなるゴム系ポリマ、あるいはアクリル酸ないしメタクリル酸等のアルキルエステル系ポリマ又はアクリル酸ないしメタクリル酸等のアルキルエステル約50～99.5重量%とこれと共重合可能な他の不飽和単量体約50～0.5重量%との共重合体等からなるアクリル系ポリマなど、その重量

平均分子量が5000～3000000のものをベースポリマとし、これに必要に応じてポリイソシアネート化合物、アルキルエーテル化メラミン化合物等の架橋剤を配合したものなどをあげることができる。なお、架橋剤を併用する場合その配合量はベースポリマ100重量部あたり約0.1～10重量部が一般である。

光重合性化合物としては、通常その分子量が10000以下のものが適当である。硬化処理による感圧性接着剤の三次元網状構造の形成効率の点よりは分子量が5000以下で分子中に光重合性炭素-炭素二重結合を2～6個、就中3～6個有するものが好ましい。好ましい光重合性化合物の代表例としては、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートなどをあげることができる。その他の光重合性化合物の例としては、1,4-ブタンジオールジアクリ

レート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレートや市販のオリゴエステルアクリレートなどをあげることができる。

光重合性化合物は1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。その配合量としては通常、上記ベースポリマ100重量部あたり1~100重量部が適当である。配合量が過少であると感圧性接着剤の照射による三次元網状化が不十分で硬化による接着力の低下が過小であったり、硬化処理後発泡処理前における状態が柔らかすぎて発泡処理過程中に流動現象を起こして発泡による表面の凹凸化を阻害したり、発生ガスが抜けたりして発泡状態が形成されなかったりして好ましくない。他方、配合量が過多であると感圧性接着剤の可塑化が著しく十分な接着力が得られなくなったり、硬化により硬くなりすぎて発泡が阻害されたりして好ましくない。

本発明の感圧性接着剤においては、硬化後かつ発泡前におけるシェア硬度が30~98度、好ましく

は70~90度、伸び率が10%以下となる組成が適当である。

なお、ベースポリマはその分子中に光重合性炭素-炭素二重結合を有するものであってもよく、この場合には、前記した光重合性化合物を配合しなくても満足できる程度の硬化処理（接着力の低下）を施しうるときもある。

光重合開始剤としては、例えばイソプロピルベンゾインエーテル、イソブチルベンゾインエーテル、ベンゾフェノン、ミヒラー氏ケトン、クロロチオキサントン、ドデシルチオキサントン、ジメチルチオキサントン、ジエチルチオキサントン、アセトフェノンジエチルケタール、ベンジルジメチルケタール、 $\alpha$ -ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシメチルフェニルプロパンなどをあげることができる。

光重合開始剤は1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。その配合量は上記ベースポリマ100重量部あたり0.1~5重量部が適当である。配合量が過少であると感圧性接着剤の光

照射による三次元網状化が不十分となり、接着力の低下が過小となって好ましくない。他方、配合量が過多であると接着体に光重合開始剤が残留することがあったりして、接着体によっては不都合な場合がある。

なお、本発明においては例えばトリエチルアミン、テトラエチルペンタミン、ジメチルアミノエタノールのようなアミン化合物で代表される光重合促進剤を併用してもよい。

本発明においては通例、自然状態下を使用するものであるので保管時、使用時等における硬化の進行を防止する点で紫外線硬化型の組成とすることが好ましいが、これに限定するものでない。

本発明において用いられる発泡剤としては、例えば炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、亜硝酸アンモニウム、水素化ホウ素ナトリウム、アジド類などで代表される無機系のもの、アゾビスイソブチロニトリル、アゾジカルボンアミド、バリウムアゾジカルボキシレート等のアゾ系化合物、トルエンスルホニルヒ

ドラジド、ジフェニルスルホン-3,3'-ジスルホヒドラジン、4,4'-オキシビス(ベンゼンスルホヒドラジド)、アリルビス(スルホヒドラジド)等のヒドラジン系化合物、 $\rho$ -トルイレンスルホニルセミカルバジド、4,4'-オキシビス(ベンゼンスルホニルセミカルバジド)等のセミカルバジド系化合物、5-モルホルル-1,2,3,4-チアトリアゾール等のトリアゾール系化合物、N,N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン、N,N'-ジメチル-N,N'-ジニトロソテレフタルアミド等のN-ニトロソ系化合物などで代表される有機系のもの等、公知のものをあげることができる。なお、発泡剤はマイクロカプセルに封入されたものが感圧性接着剤中への分散性などの点で好ましく用いられる。マイクロカプセル化発泡剤としては、マイクロフェアー(F-30, F-50, F-70; 商品名、松本油脂社製)などの市販品をあげることができる。

発泡剤の配合量は、上記したベースポリマ100重量部あたり5~300重量部が一般であるが、付

図のように使用発泡剤の種類、あるいは加熱条件等により発泡特性が比較的大きく異なるので適宜に決定され、これに限定されない。

本発明の接着力消失型感圧性接着剤の接着力消失処理は、光照射による硬化処理と、発泡処理からなる。使用発泡剤が加熱発泡型の場合、その発泡処理は加熱処理からなる。硬化処理の開始と発泡処理の開始との時間的前後はいずれが先であってもよいし、両処理を同時に開始してもよい。しかし、感圧性接着剤の層における少なくとも表面層が硬化した後に発泡状態が形成されるように処理することが、発泡ガスの噴射を被着体の割がしに有効に作用せしめて接着力消失性を高める点で望ましい。このようにすれば、被着体をその発泡時に感圧性接着剤層より自然に離れさせることができる場合もある。

本発明の接着力消失型感圧性接着剤は仮止め等の、先ずは被着体を接着保持してその被着体に所定の処理を施し、処理後は被着体の保持が不要で容易に被着体を離去できることが望まれる用途に

着体が光透過性である場合は格別、光透過性でない場合は硬化処理を可能とするため支持基材を光透過性のものとすることが必要である。前記したセラミック積層シート、半導体ウエハ等を小片に切断してチップ化する際の固定用粘着シートを形成する場合にあっては光透過性、強度等の点よりポリエステルフィルムやポリプロピレンフィルムなどの比較的硬いフィルムが好ましく、その厚さは25~500 $\mu$ mが適当である。

#### 発明の効果

本発明の接着力消失型感圧性接着剤は、光照射により硬化する感圧性接着剤と発泡剤との配合物からなる硬化発泡タイプのものであるので、硬化発泡処理前における接着性に優れると共に、硬化発泡処理後の接着力消失性にも優れており、その接着力消失性は、セラミックコンデンサ形成用の溶剤含有セラミック積層シートの切断チップをその自重によりあるいは発泡時に自然に離去することができる程度のものである。

#### 実施例

敢している。その例としては、セラミック積層シート（未焼結物）、半導体ウエハ等を小片に切断してチップ化する際の固定用粘着シート、パターン形成用マスキングの粘着剤、片面のみに所定の処理を施す必要のある被処理物の2枚を重ね合わせて接着するための開ないし両面粘着テープ、チップ等のユニットを一時的に連結するためのテープなどがあげられる。

本発明の接着力消失型感圧性接着剤の実用途においては、層状態のものとされるのが通例であるが、その際、上記したように硬化状態の形成は感圧性接着剤層の表面層のみであってもよい。従って、通例の感圧性接着剤層の上に、あるいは発泡剤を含有する感圧性接着剤層の上に本発明の感圧性接着剤の層を設けた方式のものであってもよい。好ましい方式は本発明の感圧性接着剤で接着層の全部を構成して発泡ガス等の発泡性物質を接着剤層より抜けやすくする方式である。

また、粘着シート等のように支持基材の上に感圧性接着剤層を設ける方式のものにあっては、被

#### 実施例1

アクリル酸ブチル100部（重量部、以下同様）、アクリル酸2部、アクリロニトリル5部からなる共重合体（重量平均分子量約80万）100部、ポリイソシアネート系架橋剤10部、マイクロフェアー（F-30）60部、ジペンタユリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート80部及び $\alpha$ -ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン2部を混合して接着力消失型感圧性接着剤を調製した。

#### 実施例2

発泡剤としてマイクロフェアーF-70を用いたほかは実施例1に準じて接着力消失型感圧性接着剤を調製した。

#### 実施例3

マイクロフェアーF-30を120部用いたほかは実施例1に準じて接着力消失型感圧性接着剤を調製した。

#### 実施例4

マイクロフェアーF-70を120部用いたほかは実施例2に準じて接着力消失型感圧性接着剤を調

製した。

#### 比較例 1

マイクロフェアーF-30を用いないほかは実施例1に準じて光硬化タイプの感圧性接着剤を調製した。

#### 比較例 2

光重合開始剤の $\alpha$ -ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンを用いないほかは実施例1に準じて発泡タイプの感圧性接着剤を調製した。

#### 比較例 3

実施例1で用いた共重合体100部とポリイソシアネート系架橋剤10部とからなる非接着力消失型の感圧性接着剤を調製した。

#### 評価試験

##### 〔割れ試験〕

実施例及び比較例で得た感圧性接着剤を、易接着処理した厚さ100 $\mu$ mのポリエステルフィルムの面上に乾燥後の厚さが30 $\mu$ mとなるように塗布し、70℃で5分間乾燥処理して粘着シートを作製した。

次に、合計65部のBaTiO<sub>3</sub>とCaTiO<sub>3</sub>、15部

のメチルメタクリレート系共重合体及び合計20部のトルオールとブタノールの組成からなり、厚さ0.05mm、大きさ100mm×100mmのセラミックコンデンサ形成用のシートの定位置に内部電極を印刷しながらその20枚を、粘着シートの感圧性接着剤層の上に重ね置いて圧着した後バターンに沿ってナイフでポリエステルフィルム部分まで切り込みながら大きさ1.5mm×2.5mm角のチップに切断した。

ついで、ポリエステルフィルム側より高圧水銀ランプにて60mj、160mj又は260mjの光を照射し硬化処理を施した。

続いて、系を45度の角度に傾斜させてこれに100℃で1分間、又は150℃で1分間加熱して発泡処理し、この傾斜状態でチップが自動的に割れるか否かを調べ、チップのすべてが割れた場合を○、そうでない場合を×として評価した。結果を表に示した。

##### 〔シェア硬度〕

JIS K 6301のスプリング式硬さ試験(A形)に従い20℃で測定した。試験片は実施例

及び比較例で得た感圧性接着剤を、シリコンで封鎖性処理したポリエステルフィルムの面上に乾燥後の厚さが30 $\mu$ mとなるように塗布し、70℃で5分間乾燥処理して粘着シートを作製し、これより感圧性接着剤層を剥がして12mmの厚さになるよう、かつ気泡が入り込まないよう積み重ねて作製した。なお、硬化処理はポリエステルフィルム側より高圧水銀ランプにて60mj、160mj又は260mjの光を照射することにより行った。結果を表に示した。

##### 〔伸び率〕

実施例及び比較例で得た感圧性接着剤を、シリコンで封鎖性処理したポリエステルフィルムの面上に乾燥後の厚さが30 $\mu$ mとなるように塗布し、70℃で5分間乾燥処理して粘着シートを作製し、ポリエステルフィルム側より高圧水銀ランプにて60mj、160mj又は260mjの光を照射することにより硬化処理し、これより大きさ5mm×50mmのものを切り出してその感圧性接着剤層のみにつき20℃で引張試験(引張速度300mm/分)し、破断するまでの伸びより算出した。結果を表に示した。

			実 施 例				比 較 例		
			1	2	3	4	1	2	3
割 れ	100℃	60mj	○	×	○	×	×	×	×
		160mj	○	×	○	×	×	×	×
		260mj	○	×	○	×	×	×	×
	150℃	60mj	○	○	○	○	×	×	×
		160mj	○	○	○	○	×	×	×
		260mj	○	○	○	○	×	×	×
シ ェ ア 硬 度	硬化処理前		12	13	16	16	11	16	10
	硬化 処理 後	60mj	33	36	40	40	35	16	10
		160mj	72	75	76	79	73	16	10
		260mj	94	94	96	96	95	18	10
伸 び (%) 率	60mj		7	6	2	2	7	170	680
	160mj		3	5	1	1	5	220	840
	260mj		1	1	0	0	0	190	800
初期接着力(g/25mm)			530	360	400	300	440	370	190

なお、表にはチップに対する感圧性接着剤層の初期接着力(180度ピール値、引張速度300mm/分)も示した。

4. 図面の簡単な説明

図はマイクロフェアの発泡特性を示したグラフである。

特許出願人 日東電気工業株式会社  
代理人 藤 本 勉

